

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-143748

(43)Date of publication of application : 25.05.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 11-324082

(71)Applicant : DENSO CORP

(22)Date of filing : 15.11.1999

(72)Inventor : USAMI KYOHEI  
SAITO HIROHIKO**(54) ELECTROLYTE FOR CELL AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrolyte of a cell that can achieve a cell property whose cycle property is good even in the case of using at high voltage and a non-aqueous secondary cell having a cell property whose cycle property is good even in the case of using at high voltage.

**SOLUTION:** In the electrolyte for the cell of the invention constituted by dissolving a lithium salt being at least perfluoroalkyl sulfone acid derivation material into an organic solvent, it is characterized in that an organic solvent includes more than one kind of combination selected from heterocyclic combination including nitrogen or oxygen having more than one kind of fluorine atom. That is, for an oxidation of the positive pole collector causing a problem in the case where the lithium salt being the per fluoroalkyl sulfone acid derivation material is included into the electrolyte, it can form a membrane of a strong adsorption layer having resistance on a positive pole collector by including the heterocyclic combination including nitrogen or oxygen having the fluorine atom into the electrolyte for cell.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-143748

(P 2 0 0 1 - 1 4 3 7 4 8 A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

H01M 10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

テーマコード (参考)

A 5H029

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-324082

(22) 出願日 平成11年11月15日 (1999.11.15)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地

(72) 発明者 宇佐美 恭平

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会  
社デンソー内

(72) 発明者 斉藤 博彦

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会  
社デンソー内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

F ターム (参考) 5H029 AJ05 AJ07 AJ13 AK02 AK03

AK05 AL07 AM02 AM03 AM04

AM05 AM07 DJ07 EJ01 HJ07

(54) 【発明の名称】 電池用電解液および非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高電圧で使用してもサイクル特性の良好な電池特性を達成できる電池用電解液を提供すること。また、高電圧で使用してもサイクル特性の良好な電池特性とともつ非水電解液二次電池を提供すること。

【解決手段】 本発明の電池用電解液は、有機溶媒に少なくともパーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩を溶解させてなる電池用電解液であって、その有機溶媒には、1 以上のフッ素原子をもつ、窒素もしくは酸素を含有する複素環式化合物から選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物を含有することを特徴とする。つまり、フッ素原子をもつ、窒素もしくは酸素を含有する複素環式化合物を電池用電解液に含有させることによって、パーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩を電解液に含有させた場合に問題となる正極集電体の酸化に対して、抵抗性のある強い吸着層の被膜を正極集電体上に形成することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶媒に少なくともパーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩を溶解させてなる電池用電解液であって、

前記有機溶媒には、1以上のフッ素原子をもつ、窒素もしくは酸素を含有する複素環式化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有することを特徴とする電池用電解液。

【請求項2】 前記パーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩は、 $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$  から選ばれる少なくとも1種以上の物質である請求項1に記載の電池用電解液。

【請求項3】 前記複素環式化合物は、少なくとも1つ以上のパーフルオロアルキル基を有している請求項1に記載の電池用電解液。

【請求項4】 前記複素環式化合物は、ピラゾール類、イミダゾール類、トリアゾール類、オキサゾール類、クマリン類から選ばれる少なくとも1種以上の化合物である請求項1に記載の電池用電解液。

【請求項5】 前記有機溶媒には、前記複素環式化合物が  $10 \sim 50 \text{ mmol/dm}^3$  添加されている請求項1に記載の電池用電解液

【請求項6】 リチウムイオンの放出および吸蔵が可能な正極並びにリチウムイオンの放出および吸蔵が可能なリチウム含有金属からなる負極と、該正極および該負極の間に介在し有機溶媒に少なくともパーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩を溶解させてなる電解液とを備える非水電解液二次電池であって、

前記電解液は、請求項1～5のいずれか1つに記載の電池用電解液であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項7】 前記正極は、アルミニウムにより構成される集電体をもつ請求項6記載の非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電池の電解液に用いることのできる電池用電解液、および電気自動車や携帯用電子機器のバッテリーとして用いることのできる非水電解液二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 エネルギー問題及び環境問題を背景に、電力をより有効に活用する技術が求められている。そのためには、多量の電気を蓄え、かつ効率的にその蓄えた電気を取り出すことができる電気貯蔵手段が必要である。こうした電気の貯蔵手段としては、大きな放電容量と高い放電電圧をもち、かつ繰り返し充放電を行うことができる二次電池が最適である。

【0003】 このような二次電池として、充電時にはリチウムイオンが正極から放出されて負極に吸蔵される充

電反応が生じ、放電時には負極から放出されて正極に吸蔵される放電反応が生じるリチウム二次電池がある。リチウム二次電池では、そのエネルギー密度および出力密度がいずれも高く、大きな放電容量と高い放電電圧とが得られる。また特に、負極に炭素材料からなる負極活物質が用いられているリチウムイオン二次電池は、高寿命で安全性が高いため、実用的に優れているとして携帯用電子機器や電気自動車などのバッテリーなどへの利用が期待されている。

10 【0004】 リチウムイオン二次電池では、有機溶媒にたとえば有機支持塩を溶解させてなる電解液が用いられている。このような非水電解液二次電池の電解液に用いる有機支持塩には、パーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩 ( $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ) などがある。パーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩などの有機支持塩は、熱的および電氣的に安定である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、パーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩などの有機支持塩を溶解させた電解液を用いた非水電解液二次電池は、無機リチウム塩を電解液に溶解した非水電解液二次電池と比較して、充放電の効率は向上するものの、4V以上の高電圧で使用すると正極集電体に用いられるアルミニウム (Al) が溶出し、電池のサイクル特性に劣るという不都合がある。

【0006】 したがって、本発明では、高電圧で使用してもサイクル特性の良好な電池特性を達成できる電池用電解液を提供することを解決すべき課題とする。

30 【0007】 また、高電圧で使用してもサイクル特性の良好な電池特性をもつ非水電解液二次電池を提供することを解決すべき課題とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する目的で本発明者らは鋭意研究を行った結果、有機溶媒に、1以上のフッ素原子をもつ、窒素もしくは酸素を含有する複素環式化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有させることにより、高電圧で使用してもサイクル特性の良好な電池特性を達成できる電池用電解液とな

40 ることを発見し、以下の発明をした。

【0009】 すなわち、上記課題を解決する本発明の電池用電解液は、有機溶媒に少なくともパーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩を溶解させてなる電池用電解液であって、その有機溶媒には、1以上のフッ素原子をもつ、窒素もしくは酸素を含有する複素環式化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有することを特徴とする。

【0010】 つまり、フッ素原子をもつ、窒素もしくは酸素を含有する複素環式化合物を電池用電解液に含有させることによって、パーフルオロアルキルスルホン酸誘

導体のリチウム塩を電解液に含有させた場合に問題となる正極集電体の酸化に対して、抵抗性のある強い吸着層の被膜を正極集電体上に形成することができる。具体的には、複素環式化合物の酸素原子および窒素原子に存在する非共有電子対の作用により被膜が形成され、その場合に、本発明の電池用電解液に用いられる複素環式化合物は、一部の水素原子がフッ素原子に置換されているので、酸化・分解され難いのである。

【0011】また、本発明の電池用電解液は、負極にリチウム含有金属を用いた非水電解液二次電池に用いることにより、負極のリチウム含有金属表面にも安定な被膜を生成し、リチウム含有金属からなる負極表面上における電流集中や副反応の進行を防止することができるという利点もある。

【0012】さらに、前記パーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩は、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  から選ばれる少なくとも1種以上の物質であることが好ましい。これらのリチウム塩は、前記複素環式化合物との組み合わせにおいて、電解液の酸化分解電位が上昇し、前記アルミニウムの溶出防止効果が向上する。

【0013】また、前記複素環式化合物は、少なくとも1つ以上のパーフルオロアルキル基を有していることが好ましい。

【0014】そして、さらに、前記複素環式化合物は、ピラゾール類、イミダゾール類、トリアゾール類、オキサゾール類、クマリン類から選ばれる少なくとも1種以上の化合物であることが好ましい。

【0015】また、これらの前記複素環式化合物を有機溶媒中に添加する濃度は、 $10 \sim 50 \text{ mmol/dm}^3$  であることが好ましい。これより少ないと本発明の効果が低下し、また、これより多いと電解液本来の機能を阻害する場合があるからである。

【0016】したがって、本発明の電池用電解液によれば、高電圧で使用してもサイクル特性の良好な電池特性を達成できる電池を得ることができるようになる。

【0017】また、前記課題を解決する本発明の非水電解液二次電池は、リチウムイオンの放出および吸蔵が可能な正極並びにリチウムイオンの放出および吸蔵が可能なリチウム含有金属からなる負極と、その正極およびその負極の間に介在し有機溶媒に少なくともパーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩を溶解させてなる電解液とを備える非水電解液二次電池であって、前記有機溶媒は、1以上のフッ素原子をもつ、窒素もしくは酸素を含有する複素環式化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を溶解していることを特徴とする。このような非水電解液二次電池における正極の集電体はアルミニウムが選択される。

【0018】本発明の非水電解液二次電池では、使用される電解液が正極集電体の表面に安定な被膜を形成する

ので、高電圧で使用してもサイクル特性などの電池性能に極めて優れる。

【0019】したがって、本発明の非水電解液二次電池によれば、携帯用電子機器や自動車などを高機能で駆動させることができるようになる上、長期にわたって繰り返し使用できるようになるなど電池性能が極めて高いものとなる。

【0020】

【発明の実施の形態】（電池用電解液）本発明の電池用電解液は、用いられる電池の種類で特に限定されるものではなく、公知の種類の電池に用いることができる。また、その電池は一次電池であっても二次電池であってもよい。

【0021】本実施形態の電池用電解液は、有機溶媒に少なくともパーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩を溶解させてなる電池用電解液であって、その有機溶媒には、1以上のフッ素原子をもつ、窒素もしくは酸素を含有する複素環式化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有する。

【0022】パーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩は、電池用電解液において電解質の役割を発揮する。電解質としては、パーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩を単独で使用する場合に限られない。たとえば、さらに、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  等の公知の無機電解質塩を有機溶媒中に溶解させて用いることもできる。

【0023】さらに、パーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩は、熱的および電気化学的安定性の高さから、トリフルオロスルホン酸リチウム塩であることが好ましい。そのなかでも、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  から選ばれる少なくとも1種以上を含有することが、より好ましい。

【0024】上記電解質は、その電解液中の濃度が、 $0.1 \sim 3.0 \text{ mol/dm}^3$ 、特に  $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/dm}^3$  となるように有機溶媒に溶解することが好ましい。電解液中の濃度が、 $0.1 \text{ mol/dm}^3$  より小さいと十分な電流密度が得られないことがあり、 $3.0 \text{ mol/dm}^3$  より大きいと粘度を増加させ、電解液の導電性が低下する恐れがある。

【0025】有機溶媒としては、通常非水電解液二次電池の電解液の用いられる有機溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、カーボネート化合物、ラクトン化合物、エーテル化合物、スルホラン化合物、ジオキソラン化合物、ケトン化合物、ニトリル化合物、ハロゲン化炭化水素化合物等を挙げることができる。

【0026】具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレングリコールジメチルカーボネート、プロピレングリコール

ジメチルカーボネート、エチレングリコールジエチルカーボネート、ビニレンカーボネート等のカーボネート類、 $\gamma$ -ブチラクトン等のラクトン類、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル類、スルホラン、3-メチルスルホラン等のスルホラン類、1, 3-ジオキソラン等のジオキソラン類、4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類、アセトニトリル、ピロピオニトリル、パレロニトリル、ベンソニトリル等のニトリル類、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、その他のメチルフォルメート、ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、これらを単独で、または、これらから選ばれる複数の有機溶媒を混合した混合物であっても良い。

【0027】例に挙げたこれらの有機溶媒のうち、特に、カーボネート類、エーテル類からなる群より選ばれた一種以上の非水溶媒を用いることにより、電解質の溶解性、誘電率および粘度において優れ、電池の充放電効率も高いので、好ましい。

【0028】1以上のフッ素原子をもつ、窒素もしくは酸素を含有する複素環式化合物は、酸素もしくは窒素を含有する複素環式化合物の1以上の水素原子がフッ素原子を含有する置換基によって置換されたものである。その複素環式化合物は、特に限定しないが、ピラゾール類、イミダゾール類、トリアゾール類、オキサゾール類、クマリン類などである。すなわち、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、クマリンなどや、これら複素環式化合物の水素原子のうちの1以上をアルキル基、カルボニル基、アミノ基、ニトロ基、ニトリル基、フェニル基、アクリル基等の置換基で置換した化合物である。2以上の水素原子を置換基で置換する場合には、互いに異なる置換基で置換されていてもかまわない。

【0029】そして、フッ素原子を含有する置換としては、フッ素原子、水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基、パーフルオロスルホン基などである。置換基は、水素原子がすべてフッ素原子に置換されていることが耐酸化性の観点からは好ましい。このなかでも、パーフルオロスルホン基が、複素環式化合物の水素原子を置換する置換基としては好ましい。

【0030】すなわち、本実施形態における1以上のフッ素原子をもつ、窒素もしくは酸素を含有する複素環式化合物とは、以上の化合物を単独で、もしくはそれらから選ばれた化合物を複数で使用することができる。

【0031】具体例としては、ピラゾール類としては、3-(トリフルオロメチル)ピラゾール、イミダゾール類としては2-(トリフルオロメチル)ベンズイミダゾール、トリアゾール類としては3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、オキサゾール類としては5-(トリフル

オロメチル)イソオキサゾール、クマリン類としては6-(トリフルオロメチル)クマリンなどがあげられる。

【0032】1以上のフッ素原子をもつ、窒素もしくは酸素を含有する複素環式化合物の添加量は、 $10 \sim 50 \text{ mmol/dm}^3$ の範囲で添加することが効果的で好ましい。添加量が $10 \text{ mmol/dm}^3$ 未満では、添加量が少ないために、電極表面に均一な吸着被膜が形成されず、十分な効果が得られない場合がある。逆に、添加量が $50 \text{ mmol/dm}^3$ よりも多いと、アルミニウムの溶出は抑制されるものの、電極表面に過剰な吸着層が形成されるために、抵抗が高くなるばかりでなく、負極上で副反応も発生し、リチウム充放電効率が低下してしまう場合がある。また、アルミニウム製の正極集電体と、負極にリチウム含有金属を用いる場合には、さらに、リチウム含有金属表面に吸着するために十分な添加量があればよいので、より好ましくは、有機溶媒に、 $20 \sim 30 \text{ mol/dm}^3$ 添加する。

(非水電解液二次電池) 本発明の非水電解液二次電池は、その形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状の電池として使用できる。

【0033】本実施形態では、とりあえず、図1に示すようなコイン型の非水電解液二次電池に基づいて説明を行う。本実施形態の非水電解液二次電池は、ガスケット7を介して接合された正極ケース4と負極ケース5との内部にセパレータ6を介して接合された正極1と負極2と空隙を満たす電解液3とからなる。正極1と正極ケース4とについて、そして負極2と負極ケース5とについては、それぞれ電気的に接合されている。

【0034】正極1については、リチウムイオンを充電時には放出し、かつ放電時には吸蔵することができれば、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものを用いることができる。特に、正極活物質、導電材および結着材を混合して得られた合材が集電体に塗布されてなるものを用いることが好ましい。

【0035】正極活物質には、その活物質の種類で特に限定されるものではなく、公知の活物質を用いることができる。たとえば、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{TiS}_3$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等が挙げられる。なお、該正極活物質の例示におけるXは0~1の数を示す。

【0036】そのなかでも、 $\text{LiCoO}_2$ や、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウムおよび遷移金属の複合酸化物は、電子とリチウムイオンの拡散性能に優れるなど活物質の性能に優れる。そのため、このようなリチウムおよび遷移金属の複合酸化物を正極活物質に用いれば、高い充放電効率と良好なサイクル特性とが得られる。特に、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いれば、そのマンガンの資源が豊富であることから低コスト化を図ることができる。

【0037】また、負極2については、リチウムイオンを充電時には吸蔵し、かつ放電時には放出することができれば、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものを用いることができる。特に、負極活物質、導電材および結着剤を混合して得られた合材が集電体に塗布されてなるものを用いることが好ましい。負極活物質としては、その活物質の種類で特に限定されるものではなく、公知の負極活物質を用いることができる。中でも、結晶性の高い天然黒鉛や人造黒鉛などの炭素材料は、リチウムイオンの吸蔵性能および拡散性能に優れるなど活物質の性能に優れる。そのため、このような炭素材料を負極活物質に用いれば、高い充放電効率と良好なサイクル特性とが得られる。さらには、負極2としてリチウム含有金属を使用することが電池容量の観点からは、より好ましい。

【0038】電解液3には、本発明の電池用電解液と同じ形態の電解液を使用することができる。

【0039】正極ケース4、および負極ケース5は、特に限定されるものではなく、公知の材料、形態で作成することができる。

【0040】セパレータ6は、正極1および負極2を電氣的に絶縁し、電解液3を保持する役割を果たすものである。たとえば、ポリエチレン等の微多孔質膜を用いればよい。なおセパレータ6は、正極1と負極2との絶縁を担保するため、正極1および負極2よりもさらに大きいものとするのが好ましい。

【0041】ガスケット7は、ケース4、5の間の電氣的な絶縁と、ケース4、5内の密閉性とを担保するものである。たとえば、ポリプロピレン等の電解液にたいして、化学的、電氣的に安定な高分子等から構成できる。

【0042】上記構成からなる本発明の非水電池の製造方法について説明する。

【0043】コイン型電池の作製方法の例を以下に述べる。正極としては、正極活物質としての $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と導電材としてのグラファイトと結着材としてのポリフッ化ビニリデンとを混合して、正極材料とする。この正極材料を分散材としてのN-メチル-2-ピロリドンに分散させ、スラリー状とする。このスラリーをアルミニウム製の正極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して、電極とする。負極は、リチウム箔を円形に打ち抜き、使用する。正極と負極とをセパレータとしてのポリエチレン製のフィルムを介し、ケース内に内設し、前述の電池用電解液を満した後、ケース4、5を圧接・接合して、コイン型電池を作製することができる。

【0044】図2は、本実施形態における円筒型の非水電解液二次電池の概念図であり、図2aは電池の断面斜視模式図であり、図2bは電極部分を示す説明模式図を示す。図2に示す円筒型の非水電解液二次電池についての製造方法について、さらに、説明する。

【0045】円筒型非水電解液二次電池10は、コイン

型で製造したのと同じ正極および負極を、シート形状として、両者をセパレータを介して積層し、渦巻き型に多数回巻き回して巻回体として、所定の円筒状のケース内に収納したものである。

【0046】すなわち、電極の構成は、図2bに示すように負極集電体12に形成された負極合材11と、正極集電体14に形成された正極合材13とが合材面が相対するように配置され、その間にセパレータ16と電解液15が介在して巻き回して巻回体とし絶縁板を介して図2aに示す電池缶の中に収納されて構成される。

【0047】この巻回体の負極集電体12端部には負極リード12'が溶接され端部にニッケル製の負極端子18が電流遮断用薄板22を介してを介してケース21に溶接される。一方、正極集電体14に溶接された正極リード14'には端部にアルミニウム製の正極端子17が取り付けられ、電流遮断用薄板22を介して電池蓋として固定される。その結果、ケース21の底部が負極端子部18となり、ケースの蓋部分が正極の端子部17となる。ケース21に収納された巻回体には、上記の非水電解液15が注入されガスケット23で密封され安全蓋24を配備され、大きさが直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池が形成できる。

【0048】なお、円筒型電池の作製方法は、上述と同様の方法で、正極、負極、電解液を作製し、厚さ25 $\mu\text{m}$ の微孔ポリエチレン製フィルムをセパレータとし、前述の正極および負極を順々積層してから渦巻き型に多数回巻回することにより巻回体を形成する。次に電池缶の底部に絶縁体を挿入し、上記巻回体を収納した。そして、負極、正極の端子を電池缶の底および蓋に接続させ上述の非水電解液を、上述のようにして作製した電池缶に注入し、密封することで円筒型非水電解液二次電池を作製できる。

【0049】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

(実施例1) エチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、電解質としては1.0mol/dm<sup>3</sup>の $\text{LiN}(\text{SO}_3, \text{CF}_3)_2$ を溶解させ、さらに添加剤として10mmol/dm<sup>3</sup>の3-(トリフルオロメチル)ピラゾールを溶解させたものを電解液として使用した。

(実施例2) エチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、電解質としては1.0mol/dm<sup>3</sup>の $\text{LiN}(\text{SO}_3, \text{CF}_3)_2$ を溶解させ、さらに添加剤として30mmol/dm<sup>3</sup>の3-(トリフルオロメチル)ピラゾールを溶解させたものを電解液として使用した。

(実施例3) エチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、電解質としては1.0mol/d

10

20

30

40

50

$\text{m}^3$  の  $\text{LiN}(\text{SO}_3, \text{CF}_3)_2$  を溶解させ、さらに添加剤として  $50 \text{ mmol/dm}^3$  の 3-(トリフルオロメチル)ピラゾールを溶解させたものを電解液として使用した。

(実施例4) エチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、電解質としては  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の  $\text{LiN}(\text{SO}_3, \text{CF}_3)_2$  を溶解させ、さらに添加剤として  $5 \text{ mmol/dm}^3$  の 3-(トリフルオロメチル)ピラゾールを溶解させたものを電解液として使用した。

(実施例5) エチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、電解質としては  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の  $\text{LiN}(\text{SO}_3, \text{CF}_3)_2$  を溶解させ、さらに添加剤として  $100 \text{ mmol/dm}^3$  の 3-(トリフルオロメチル)ピラゾールを溶解させたものを電解液として使用した。

(実施例6) エチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、電解質としては  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の  $\text{LiN}(\text{SO}_3, \text{CF}_3)_2$  を溶解させ、さらに添加剤として  $30 \text{ mmol/dm}^3$  の 3-(トリフルオロメチル)ベンズイミダゾールを溶解させたものを電解液として使用した。

(実施例7) エチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、電解質としては  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の  $\text{LiN}(\text{SO}_3, \text{CF}_3)_2$  を溶解させ、さらに添加剤として  $30 \text{ mmol/dm}^3$  の 3-(トリフルオロメチル)-1, 2, 4-トリアゾールを溶解させたものを電解液として使用した。

(実施例8) エチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、電解質としては  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の  $\text{LiN}(\text{SO}_3, \text{CF}_3)_2$  を溶解させ、さらに添加剤として  $30 \text{ mmol/dm}^3$  の 5-(トリフルオロメチル)イソオキサゾールを溶解させたものを電解液として使用した。

(実施例9) エチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、電解質としては  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の  $\text{LiN}(\text{SO}_3, \text{CF}_3)_2$  を溶解させ、さらに添加剤として  $30 \text{ mmol/dm}^3$  の 6-(トリフルオロメチル)クマリンを溶解させたものを電解液として使用した。

(実施例10) エチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、電解質としては  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の  $\text{LiN}(\text{SO}_3, \text{CF}_3)_2$  を溶解させ、さらに添加剤として  $15 \text{ mmol/dm}^3$  の 3-(トリフルオロメチル)ピラゾールおよび  $15 \text{ mmol/dm}^3$  の 1, 2, 4-トリアゾールを溶解させたものを電解液として使用した。

(比較例1) エチレンカーボネートとジメトキシエタンの

の等体積混合溶媒に、電解質として  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の  $\text{LiN}(\text{SO}_3, \text{CF}_3)_2$  を溶解させたものを電解液として使用した。

(比較例2) エチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、電解質としては  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の  $\text{LiN}(\text{SO}_3, \text{CF}_3)_2$  を溶解させ、さらに添加剤として  $30 \text{ mmol/dm}^3$  の 1, 2, 4-トリアゾールを溶解させたものを電解液として使用した。

【0050】[電解液のAl酸化分解電位の測定] アルミニウム製の正極集電体とトリフルオロメチルスルホン酸リチウム塩電解液の電気化学的關係をみるために、アルミニウム箔を作用極とし、対極をリチウム箔として、各実施例および比較例の電解液が入ったセル内に挿入し、サイクリックボルタメトリ(CV測定)を実施した。CV測定は電位を走査していき、その際にアルミニウム箔に発生する電流を観測する。測定温度  $25^\circ\text{C}$ 、掃引速度  $10 \text{ mV/s}$  電圧範囲  $2 \sim 5 \text{ V}$  で測定し、 $1 \text{ mA/cm}^2$  以上の電流が流れた時点を電解液によるAlの酸化分解電位とした。

【0051】[リチウム充放電効率測定用セルの作製] リチウム充放電効率測定には、図3に示すコイン型セルを使用する。作用極60には、厚さ  $100 \mu\text{m}$  のリチウム箔を直径  $15 \text{ mm}$  に打ち抜いて使用し、対極50には厚さ  $400 \mu\text{m}$  のリチウム箔を直径  $15 \text{ mm}$  に打ち抜いて使用した。これらリチウム箔をケースに圧着し、厚さ  $40 \mu\text{m}$  のポリエチレン製のフィルム70を介し、各実施例および比較例の電解液を含浸させて試験セルをそれぞれ作製した。

【0052】[リチウム充放電効率測定] まず、作用極から  $0.6 \text{ mA/cm}^2$  の定電流密度で、電荷量  $7.5 \text{ C/cm}^2$  のリチウムを溶出(放電)させた。次に、対極から作用極に対して、定電流密度で、電荷量  $7.5 \text{ C/cm}^2$  のリチウムを析出(放電)させた。この充放電を20サイクル繰り返した後に、 $0.6 \text{ mA/cm}^2$  の定電流密度、終止電圧を  $1 \text{ V}$  として、作用極上に残った電気化学的に活性なリチウム容量を測定した。次式を用いてリチウム充放電効率を測定した。

【0053】リチウム充放電効率(%) =  $100 \times (1 - 1/\text{FOM})$

40 FOM = (充放電を繰り返した場合の充填容量の総和) / { (充填したリチウム容量) - (残った電気化学的に活性なリチウム容量) }

【試験結果】実施例1~10、比較例1~2の電解液を用い、電解液のAl酸化分解電位側測定結果およびリチウム充放電効率測定結果を表1に示す。

【0054】

【表1】



	電池用電解液の Al酸化分解電位(V)	充放電効率 (%)
実施例1	4.2	92.8
実施例2	4.4	93.5
実施例3	4.4	93.7
実施例4	3.9	91.1
実施例5	4.3	89.3
実施例6	4.3	93.4
実施例7	4.4	93.1
実施例8	4.4	92.7
実施例9	4.3	93.9
実施例10	4.4	93.3
比較例1	3.8	90.4
比較例2	4.1	93.5

【0055】比較例1では、添加剤を含有していないために、電解液のAl酸化分解電位が低く、実際の電池においても、高電位では使用できない。また、リチウム充放電効率も、LiPF<sub>6</sub>などの無機リチウム塩に比べると高いものの、十分満足のいく値ではない。

【0056】実施例1～3では、3-（トリフルオロメチル）ピラゾールをそれぞれ10、30、50mmol/dm<sup>3</sup>添加したことにより、電解液のAl酸化分解電位が向上し、実際の電池においても4V以上の高電位で使用可能となった。また、リチウム充放電効率も向上しており、サイクル特性の向上が期待できる。この理由は、まず、添加剤が正極集電体であるアルミニウム表面に安定な吸着層を形成し、アルミニウムの溶解を抑制しているためであると考えている。また、リチウム充放電効率が向上したのは、負極であるリチウム表面にも安定な被膜を形成し、負極上での電流集中や副反応が抑制され、リチウムの消費が少なくなったためと考えている。

【0057】そして、実施例4では、酸化分解電位、充放電効率ともに、比較例1と比べると向上しており、3-（トリフルオロメチル）ピラゾールの添加量が5mmol/dm<sup>3</sup>と少なくとも、それなりの効果が認められた。

【0058】また、実施例5では、比較例1と比べて、充放電効率のわずかな低下が認められたものの、酸化分解電位の大幅な向上が認められた。これは、3-（トリフルオロメチル）ピラゾールを100mmol/dm<sup>3</sup>添加したことにより、酸化分解電位は向上したものの、添加量が多いために、リチウム表面に抵抗の高い被膜が形成されたためであると推定される。

【0059】以上のことより、3-（トリフルオロメチル）ピラゾールの添加量は、アルミニウム集電体とリチウム負極のそれぞれの表面に吸着層を形成する量、すなわち、10～50mmol/dm<sup>3</sup>が適当であると考えている。

【0060】また、実施例6～9は、他のトリフルオロ

メチル基を有する添加剤を30mmol/dm<sup>3</sup>添加した例である。実施例2と同様の効果が得られることが分かった。

【0061】さらに、比較例2は、他のトリフルオロメチル基を有しない1, 2, 4-トリアゾールを添加した例である。リチウム表面への安定な被膜形成には効果があるので、リチウム充放電効率は向上するものの、アルミニウムの酸化分解電位は実施例ほど向上しなかった。これは、耐酸化性の高いトリフルオロメチル基を持たないためであると考えている。

【0062】最後に、実施例10では、比較例2の1, 2, 4-トリアゾールとトリフルオロメチル基を有する3-（トリフルオロメチル）ピラゾールをそれぞれ15mmol/dm<sup>3</sup>添加した例である。両者を混合することにより、アルミニウムの酸化分解電位と充放電効率のそれぞれの向上が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施形態の非水電解液二次電池を概略的に示す電池の縦断面図である。

【図2】本実施形態の非水電解液二次電池の概略を示す円筒型電池の説明図であり、2aは筒型電池の断面斜視図であり、2bは電極部分を説明する説明模式図である。

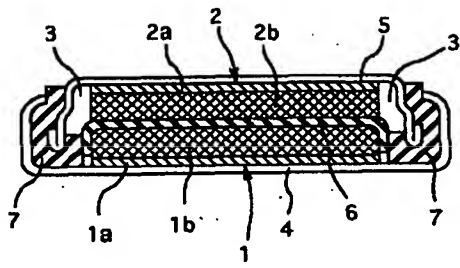
【図3】本実施例の充放電効率試験に用いたセルの縦断面図である。

【符号の説明】

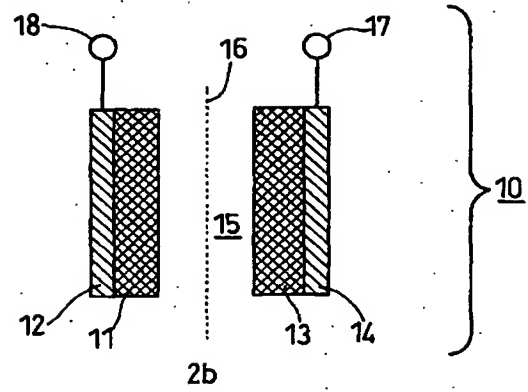
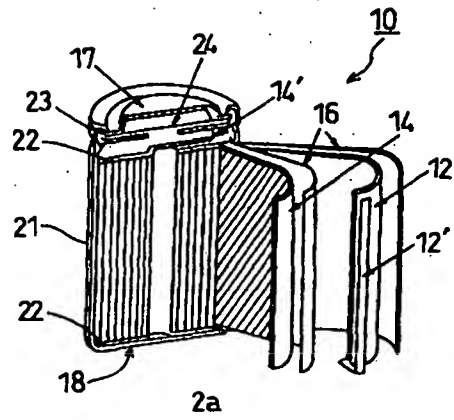
1：正極 2：負極 3：非水電解液 4：正極ケース 5：負極ケース 6：セパレータ 7：ガスケット 10：円筒型電池 11：負極合材 12：負極集電体 12'：負極リード 13：正極合材 14：正極集電体 14'：正極リード 15：電解液 16：セパレータ 17：正極端子 18：負極端子部 50：対極 60：作用極 70：ポリエチレン製フィルム（セパレータ）



【図 1】



【図 2】



【図 3】

